

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschritt**

(10) **DE 43 03 887 A 1**

(51) Int. Cl. 5:

C 08 L 75/04

C 08 J 9/12

C 08 K 5/01

C 08 K 5/02

C 08 K 5/06

C 08 G 18/10

E 04 B 1/68

E 06 B 1/62

// (C08G 18/10,
101:00)

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

Gruss, Peter, 5060 Bergisch Gladbach, DE

(54) Harte Polyurethanschaumstoffe bildende Einkomponentensysteme

(55) Harte Polyurethanschaumstoffe bildende Einkomponentensysteme liegen in einem Druckbehälter vor und stellen Mischungen dar von
a) Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 62-10000,
b) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,
c) Treibmitteln mit einem Siedepunkt unterhalb von 0°C/1013 hPa, die im Druckbehälter z. T. verflüssigt vorliegen und bei Druckentspannung verdampfen und
d) flüssigen, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen in einer Konzentration von 0,25-2,5 Gewichtsprozent (bezogen auf Präpolymer a)), die eine dynamische Viskosität von 110-230 mPa·s bei 20°C und einer Dichte von 0,845-0,890 g/m³ (d 20°/4°) aufweisen.

DE 43 03 887 A 1

Die folgenden Angaben sind direkt vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 94 408 016/435

7/46

Beschreibung

Es ist bekannt, Polyurethan-Einkomponentenschaum herzustellen, indem man Gemische von Polyolen, Schaumstabilisatoren, Weichmachern, Flammenschutzmitteln, Beschleunigern und anderen Hilfsmitteln im Überschuß mit Di- und/oder Polyisocyanaten in Gegenwart von verflüssigten Treibgasen zu freien Isocyanatgruppen enthaltenden Präpolymeren umsetzt. Diese Reaktion erfolgt üblicherweise in Druckbehältern z. B. Aerosoldosen.

Beim Austragen bläht die Reaktionsmasse durch Verdampfen des Treibmittels auf (Frothing). Durch Reaktion mit Feuchtigkeit (z. B. Umgebungsfeuchtigkeit) wird der fertige Schaumstoff erhalten. Dieser kann in vielfältiger Weise eingesetzt werden, z. B. für Füll- und Befestigungszwecke (Türzargenmontage).

Ein Nachteil der auf diese Weise hergestellten PUR-Schaumstoffe ist ihre Neigung, durch Diffusion des Kohlendioxids aus den geschlossenen Zellen und anschließende Luftpdiffusion in die geschlossenen Zellen und/oder durch erhöhte Temperatur und/oder erhöhte Luftfeuchtigkeit einer Volumen- bzw. Dickenänderung zu unterliegen, die dann zur Deformationen an eingeschäumten Bauteilen führen kann. Bei erhöhter Temperatur (40–70°C) und/oder erhöhte Luftfeuchtigkeit (70–95% relative Feuchte) kann so bis zu +25% (Expansion) als auch –25% (Schrumpf) lineare Dickenänderung erfolgen. Aufgabe der Erfindung ist es, eine solche Volumen- bzw. Dickenänderung des Einkomponentenschaums weitgehend zu vermeiden.

Überraschenderweise wurde festgestellt, daß unter Mitverwendung flüssiger, gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe in den üblichen Einkomponentensystemen der gewünschte Effekt erreicht wurde. Die EP-A 0 066 830 beschreibt zwar auch die Herstellung von PUR-Schaumstoffen mit verbesserter Formstabilität auf Basis von Einkomponentensystemen, geht jedoch mit der Verwendung von Siliciumorganischen Verbindungen von einer völlig anderen Stoffgruppe aus.

Gegenstand der Erfindung sind harte Polyurethanschaumstoffe bildende Einkomponentensysteme, die in einem Druckbehälter vorliegen und Mischungen darstellen von

a) Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 62–10 000,

b) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzmitteln,

c) Treibmitteln mit einem Siedepunkt unterhalb von 0°C/1013 hPa, die im Druckbehälter z. T. verflüssigt vorliegen und bei Druckentspannung verdampfen und

d) flüssigen, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen in einer Konzentration von 0,25–2,5 Gewichtsprozent (bezogen auf Präpolymer a), die eine dynamische Viskosität von 110–230 mPa·s bei 20°C und eine Dichte von 0,845–0,890 g/cm³ (d 20°/4°) aufweisen.

Erfnungsgemäß ist bevorzugt, daß als Treibmittel c) Tetrafluorethan, Difluorethan, Dimethylether, Propan, Butan, Kohlendioxid, Distickstoffoxid, gegebenenfalls in Kombination, verwendet werden.

Die Erfindung betrifft auch harte Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch Aushärtung der Einkomponenten-Systeme nach ihrem Austreten aus dem Druckbehälter durch Einwirkung von Feuchtigkeit.

Ausgangskomponenten für die erfungsgemäß einzusetzenden Präpolymeren sind:

1) Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z. B. von W. Sieffken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel

Q(NCO)_n

in der

n = 2–4, vorzugsweise 2 und 3, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2–18, vorzugsweise 6–10 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4–15, vorzugsweise 5–10 C-Atomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6–15, vorzugsweise 6–13 C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8–15, vorzugsweise 8–13 C-Atomen bedeuten, z. B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS 28 32 253, Seiten 10–11, beschrieben werden. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z. B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"); Polypheylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

2) Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen von einem Molekulargewicht in der Regel von 62–10 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiogruppen oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 100 bis 6000, vorzugsweise 2000 bis 6000, z. B. mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise aber 2 bis 6, Hydroxylgruppen aufweisende Polyether und Polyester sowie Polycarbonate und Polyesteramide, wie sie für die Herstellung von homogenen und von zellförmigen Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z. B. in der DE-OS 28 32 253, Seiten 11–18, beschrieben werden. Bevorzugt

Polyether sind solche auf Basis von TMP oder Sucrose.

Weitere derartige Ausgangskomponenten sind Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen und/oder Carboxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, die üblicherweise als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel dienen. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf. Beispiele hierfür werden in der DE-OS 28 32 253, Seiten 19—20, beschrieben.

Die Präpolymeren werden in an sich bekannter Weise hergestellt.

Die in der Mischung enthaltenen Hilfs- und Zusatzmittel sind z. B.

- Katalysatoren der an sich bekannten Art,
- oberflächenaktive Zusatzstoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, wobei siliciumorganische Schaumstabilisatoren bevorzugt sind und ieder Regel in einer Menge von 1—5 Gew.-%, bezogen auf Prepolymer a), eingesetzt werden,
- Weichmacher, Zellregler der an sich bekannten Art wie Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, Flammenschutzmittel der an sich bekannten Art, z. B. Trikresylphosphat, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse und gegebenenfalls fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe.

Diese Hilfs- und Zusatzstoffe werden beispielsweise in der DE-OS 27 32 292, Seiten 21—24, beschrieben.

Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfundungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Weichmachern, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, z. B. auf den Seiten 103—113 beschrieben.

Als Treibmittel, die im Druckbehälter verflüssigt und/oder gasförmig vorliegen und einen Siedepunkt von unter 0°C/1013 hPa aufweisen, seien beispielsweise genannt:

Tetrafluorethan, Difluorethan, Dimethylether, Propan, Butan, Kohlendioxid, Distickstoffoxid.

Als flüssiger, gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoff kommt beispielsweise in Frage:

Paraffinöl dickflüssig mit einer dynamischen Viskosität von 110—230 mPa·s bei 20°C und einer Dichte von 0,845—0,890 g/cm³ (d 20°/4°).

Der fertige Schaumstoff kann für Füllzwecke, z. B. zwischen Fensterrahmen und Mauerwerk, für Mauerdurchbrüche und Befestigungszwecke, z. B. für die Türzargenmontage, eingesetzt werden.

Beispiele

Über geeignete Dosiereinrichtungen wurden die zur Präpolymerbildung notwendigen vorgemischten Komponente I und II in trockene Aerosoldosen gegeben

Komponente I:

Oxypropyliertes Glycerin Adipinsäuresäure/Phthalsäureester mit funktionellen OH-Gruppen 100 g
Tris(2-chlorisopropyl)phosphat N-substituiertes Morphinol Polyetherpolysiloxan

Komponente II:

Rohes Diphenylmethandiisocyanat 143 g.

Abschließend wurde in die Dosen die erforderliche Menge an Treibmittel (Difluorethan) eingefüllt. Der Komponente I wurde ein flüssiger, aliphatischer Kohlenwasserstoff zugesetzt.

Nachstehend sind die Werte für die Formstabilität als lineare Dickenänderung in Abhängigkeit vom Prozentsatz (bezogen auf Komponente I) des eingesetzten Paraffins nach min. 4-wöchiger Lagerung in reinem Kohlendioxidgas dargestellt. Die Werte wurden ermittelt nach der "Prüfmethode zur praxisnahen Bestimmung der Dimensionsstabilität von PUR-Montageschaumstoffen", P. Gruss (s. Kunststoffe, 78 Jahrgang 1988, S. 1104—1106).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle

flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoff*) (Gew.-% auf Komp. I)	Lineare Dickenänderung
Gew.-%	%
0	- 14,8
0,25	- 4,3
0,50	0,0
0,75	0,0

*) Paraffinöl dickflüssig einer dynamischen Viskosität von 110 – 230 mPa·s/20°C und einer Dichte von 0,845 – 0,890 g/cm³ (d 20° / 4°)

Die Schaumstoffe neigen auch nicht bei weiterer Lagerung zur Expansion (keine positive Dickenänderung).

Patentansprüche

1. Harte Polyurethanschaumstoffe bildende Einkomponentensysteme, die in einem Druckbehälter vorliegen und Mischungen darstellen von
 - a) Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vom Molekulargewicht 62–10 000,
 - b) an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen,
 - c) Treibmitteln mit einem Siedepunkt unterhalb von 0°C/1013 hPa, die im Druckbehälter z. T. verflüssigt vorliegen und bei Druckentspannung verdampfen und
 - d) flüssigen, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffen in einer Konzentration von 0,25–2,5 Gewichtsprozent (bezogen auf Präpolymer a)), die eine dynamische Viskosität von 110–230 mPa·s bei 20°C und einer Dichte von 0,845–0,890 g/m³ (d 20° / 4°) aufweisen.
2. Harte Polyurethanschaumstoffe bildende Einkomponenten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel Tetrafluorethan, Difluorethan, Dimethylether, Propan, Butan, Kohlendioxid, Distickstoffoxid, gegebenenfalls in Kombination, verwendet werden.
3. Harte Polyurethanschaumstoffe, erhältlich durch Aushärtung der Einkomponentensysteme gemäß Anspruch 1 und 2 nach ihrem Austreten aus dem Druckbehälter durch Einwirkung von Feuchtigkeit.

55

60

65